

7.9

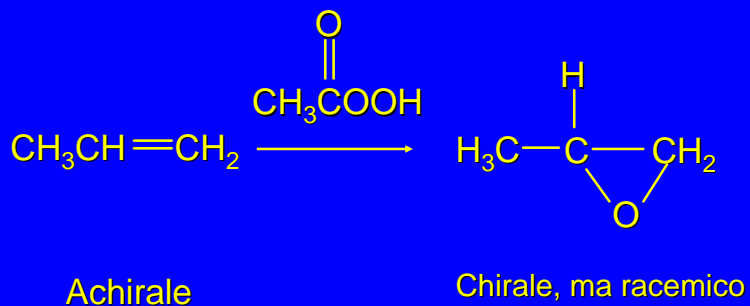
Reazioni che introducono un centro Stereogenico

*Molte reazioni convertono reagenti
achirali a prodotti chirali.*

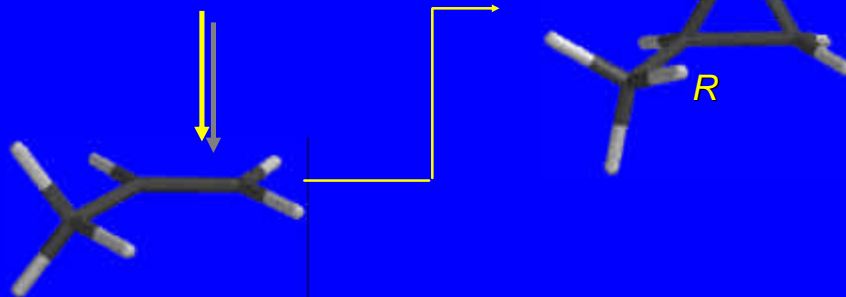
E'importante ricordare, comunque che se tutti i i componenti iniziali (reagenti, catalizzatori, solventi, etc.) sono achirali, ogni prodotto chirale verrà formato in miscela racemica.

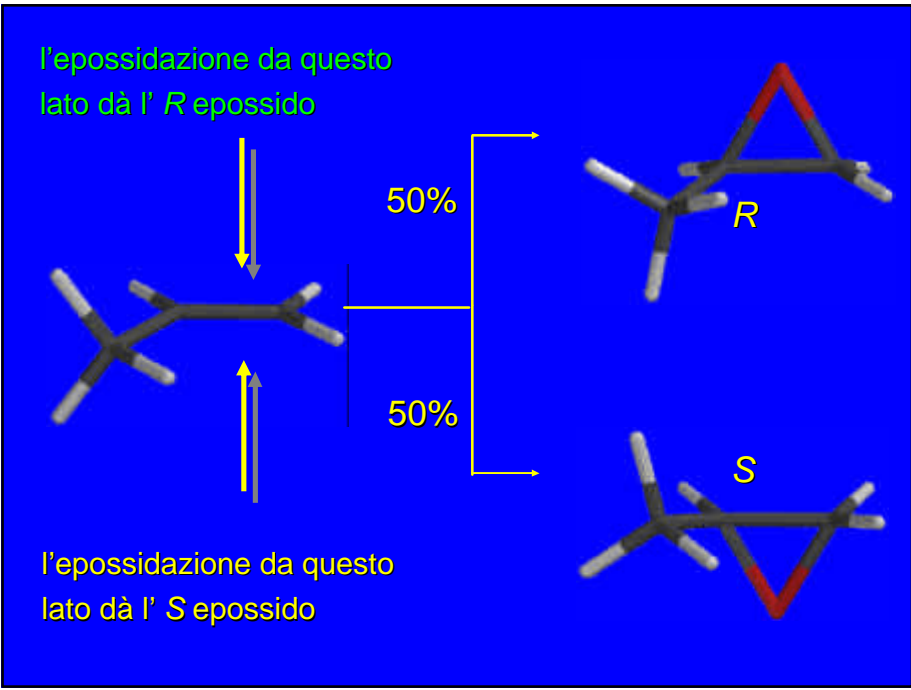
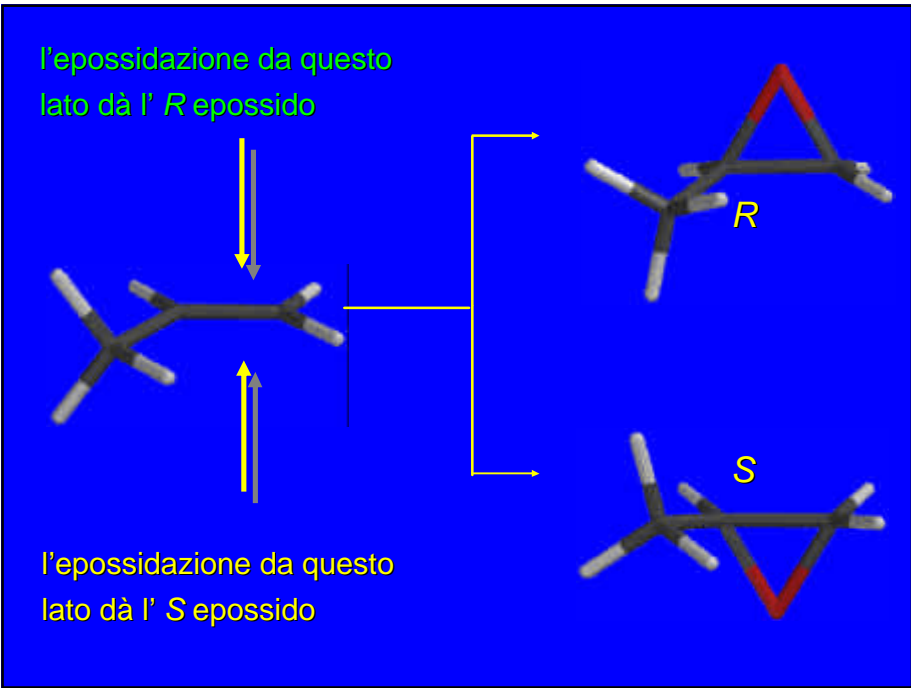
Questa generalizzazione può essere riassunta come: "Materiale iniziale otticamente inattivo non può dare prodotti otticamente attivi." (Ricordare: Affinchè una sostanza sia otticamente attiva, deve essere chirale e un enantiomero deve essere in eccesso rispetto all'altro.

Esempio

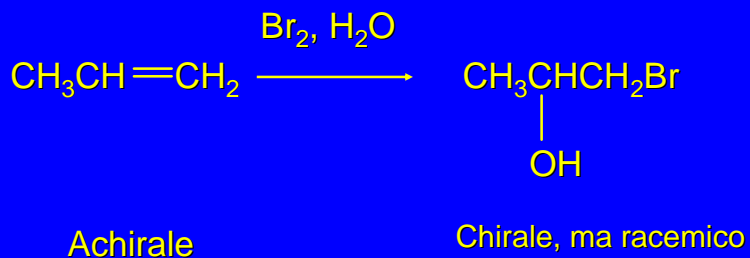


l'eossidazione da questo lato dà l' *R* epossido

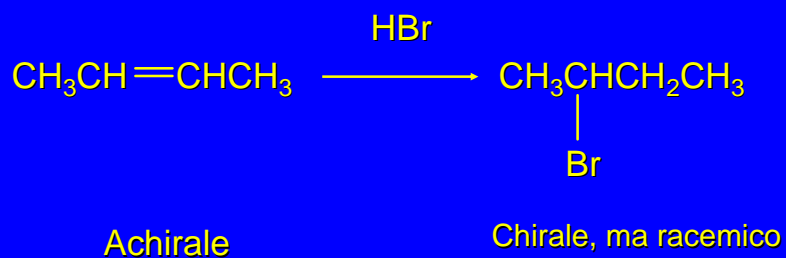




Esempio



Esempio

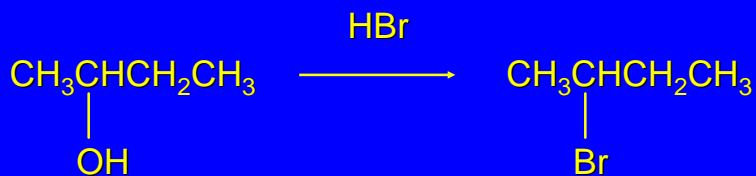


*Molte reazioni convertono reagenti
chirali a prodotti chirali.*

Tuttavia, se i reagenti sono racemici, anche i prodotti saranno racemici.

Ricorda: "Materiale di partenza otticamente inattivo non può fornire prodotti otticamente attivi."

Esempio



Chirale, ma racemico

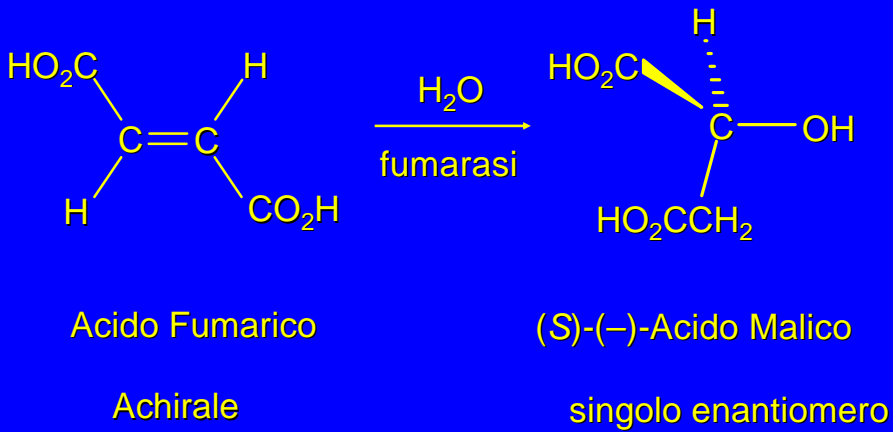
Chirale, ma racemico

Molte reazioni biochimiche convertono un reagente achirale a un singolo enantiomero di un prodotto chirale.

Le reazioni dei sistemi viventi sono caratterizzate dagli enzimi, i quali sono enantiomericamente omogenei.

L'enzima (catalizzatore) è parte del sistema di reazione, e in tal modo le reazioni non violano il principio secondo il quale "Materiale di partenza otticamente inattivo non può fornire prodotti otticamente attivi."

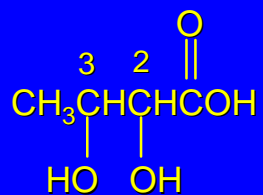
Esempio



7.10
Molecole chirali
con
due centri stereogenici

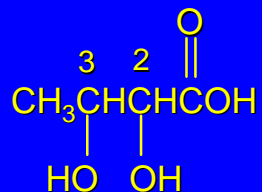
Quanti stereoisomeri ci sono
quando una molecola contiene
due centri stereogenici?

acido 2,3-Diidrossibutanoico



Quali sono tutte le possibili combinazioni *R* ed *S*
dei due stereocentri in questa molecola?

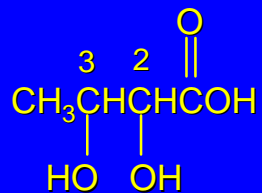
acido 2,3-Diidrossibutanoico



Quali sono tutte le possibili combinazioni *R* ed *S* dei due stereocentri in questa molecola?

Carbonio-2	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Carbonio-3	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

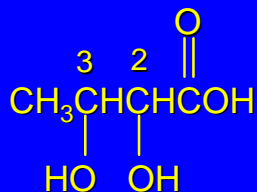
acido 2,3-Diidrossibutanoico



4 Combinazioni = 4 Stereoisomeri

Carbonio-2	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Carbonio-3	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

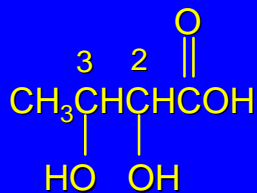
acido 2,3-Diidrossibutanoico



4 Combinazioni = 4 Stereoisomeri
Quale relazione c'è tra i 4 stereoisomeri?

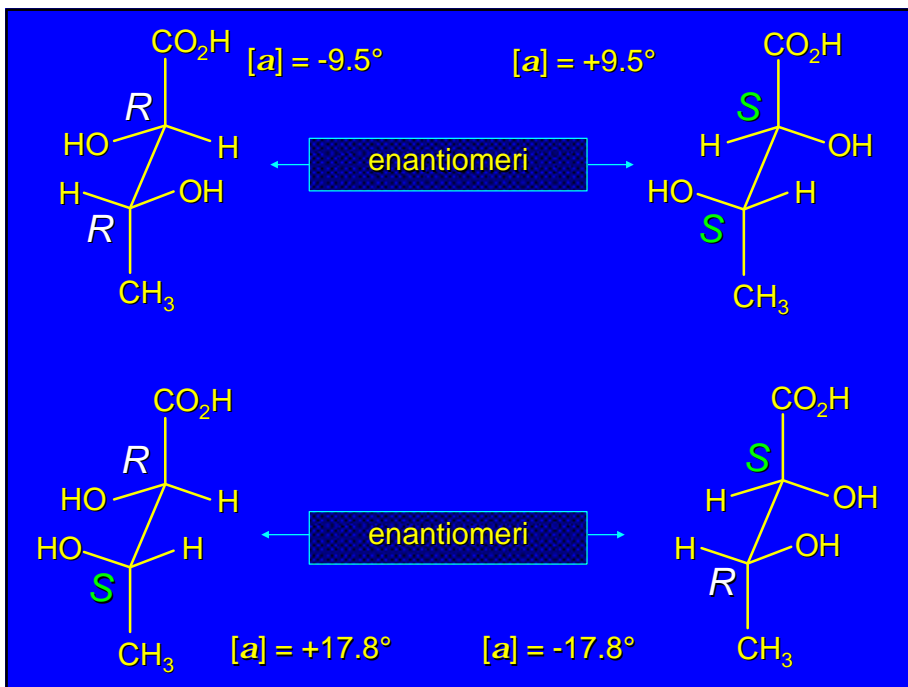
Carbonio-2	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Carbonio-3	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

acido 2,3-Diidrossibutanoico

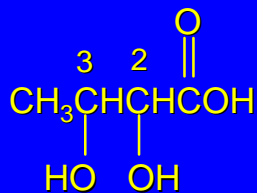


enantiomeri: $2R,3R$ e $2S,3S$
 $2R,3S$ e $2S,3R$

Carbonio-2	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Carbonio-3	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>



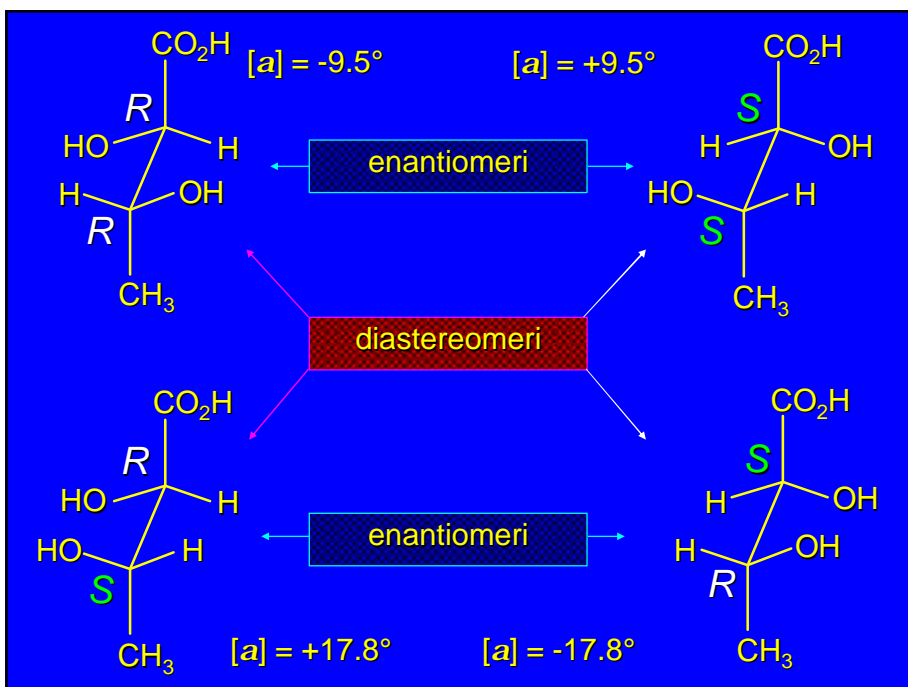
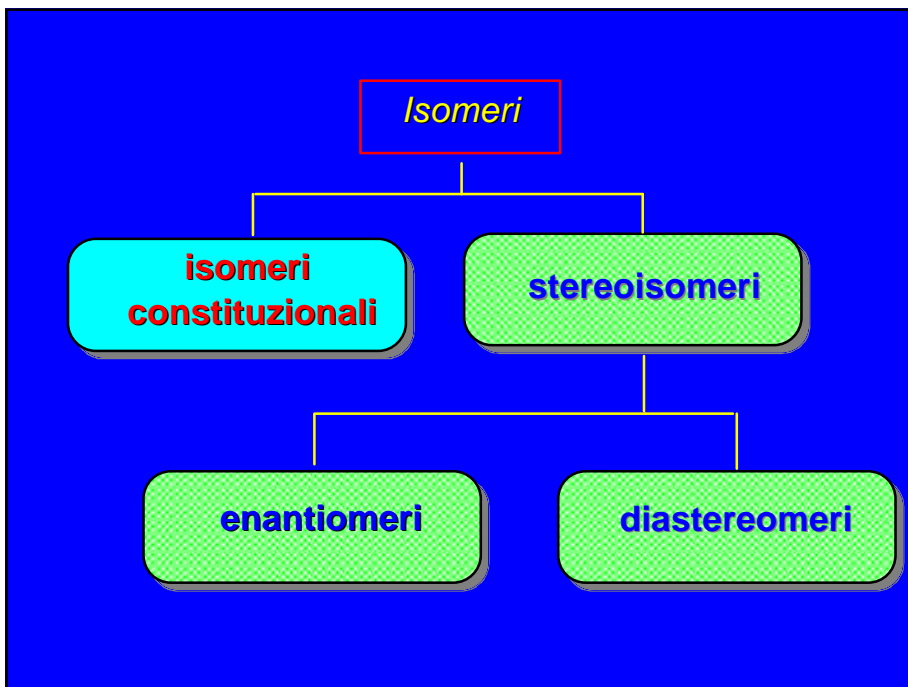
acido 2,3-Diidrossibutanoico



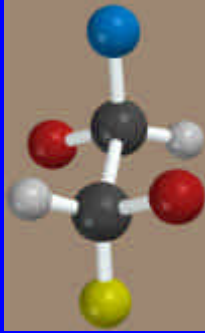
ma non tutte le relazioni sono enantiomeriche

gli stereoisomeri che non sono enantiomeri
sono diastereoisomeri

Carbonio-2	R	R	S	S
Carbonio-3	R	S	R	S

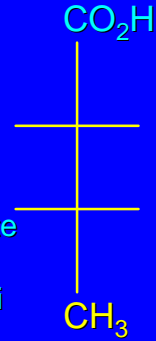


Proiezioni di Fischer

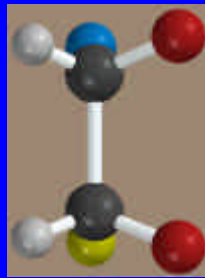


ricordiamo le proiezioni di Fischer: i legami orizzontali puntano verso di noi; i legami verticali puntano sotto il piano

le conformazioni sfalsate non hanno la corretta orientazione dei legami per le proiezioni di Fischer

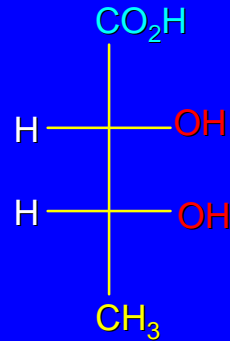
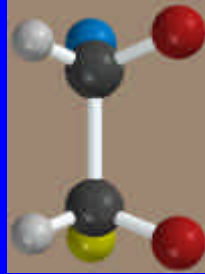


Proiezioni di Fischer



sistemiamo la molecola in una conformazione eclissata per costruire la proiezione di Fischer

Proiezioni di Fischer



Eritro e Treo

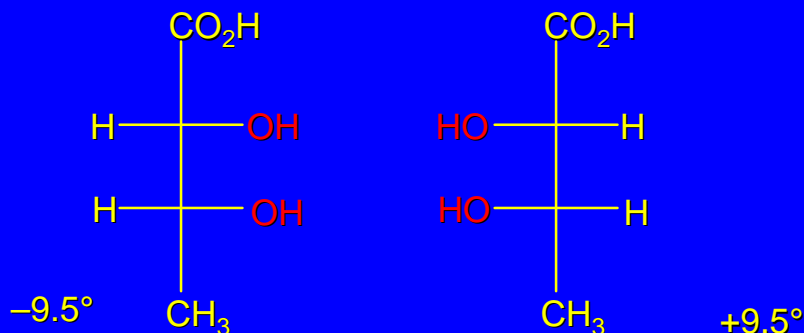
prefissi stereochimici utilizzati per definire la configurazione relativa in molecole con due centri stereogenici

è facile da usare applicando le proiezioni di Fischer

orientazione: catena di carbonio verticale

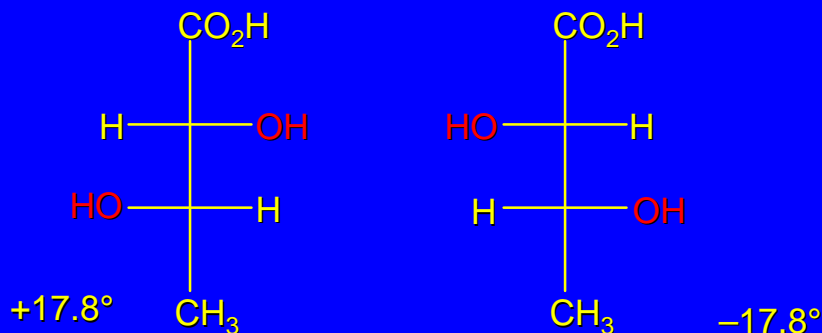
Eritro

quando la catena carboniosa è verticale, gli stessi (o analoghi) sostituenti sono dallo stesso lato della proiezione di Fischer

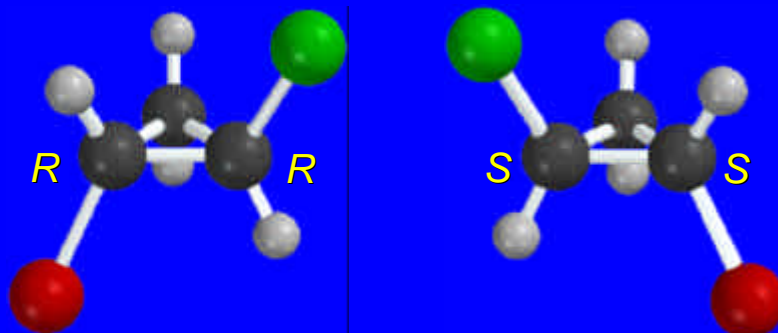


Threo

quando la catena carboniosa è verticale, gli stessi (o analoghi) sostituenti sono dal lato opposto della proiezione di Fischer



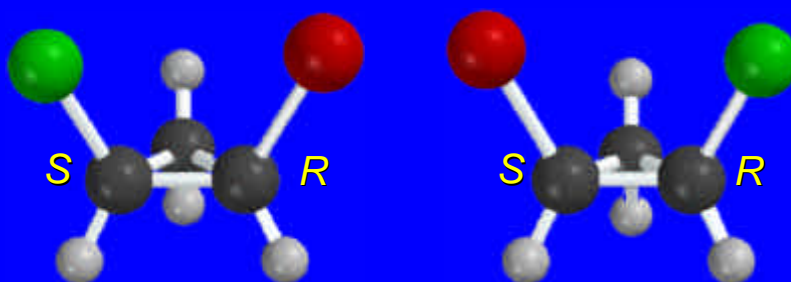
Due centri stereogenici in un ciclo



trans-1-Bromo-1-clorociclopropano

immagini speculari non sovrapponibili; enantiomeri

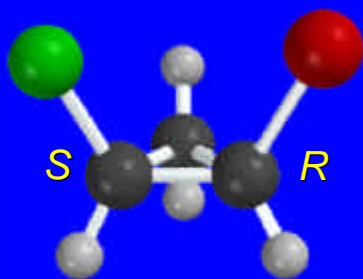
Due centri stereogenici in un ciclo



cis-1-Bromo-1-clorociclopropano

immagini speculari non sovrapponibili; enantiomeri

Due centri stereogenici in un ciclo



cis-1-Bromo-1-cloro-
ciclopropane



trans-1-Bromo-1-cloro-
ciclopropano

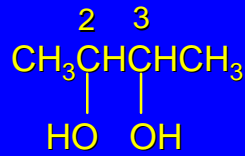
stereoisomeri che non sono
enantiomeri; diastereomeri

7.11

Molecole achirali
con due centri stereogenici

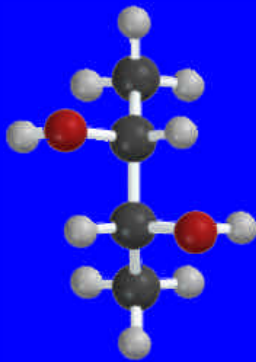
E' possibile per una molecola
avere centri stereogenici ed
essere achirale.

2,3-Butandiolo



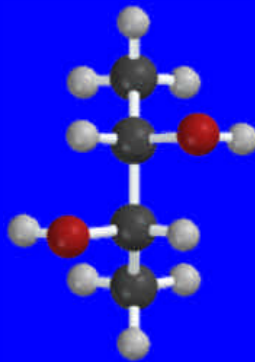
Consideriamo una molecola con due centri stereogenici sostituiti in maniera analoga, come il 2,3-butandiolo.

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



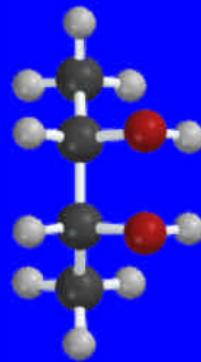
2R,3R

chirale



2S,3S

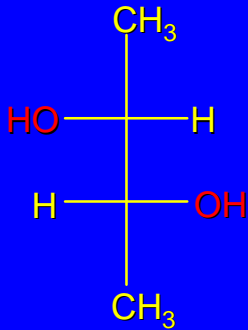
chirale



2R,3S

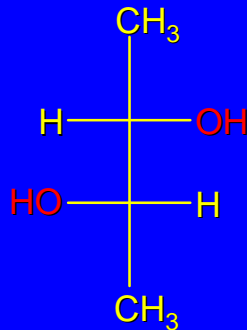
achirale

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



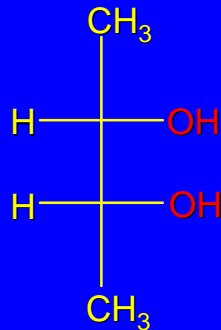
2R,3R

chirale



2S,3S

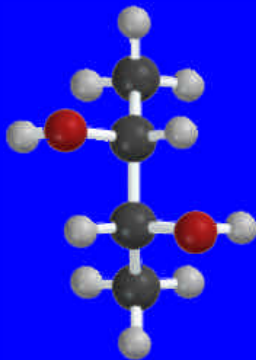
chirale



2R,3S

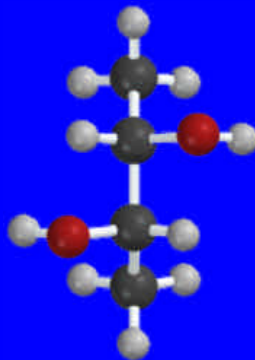
achirale

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



2R,3R

chirale

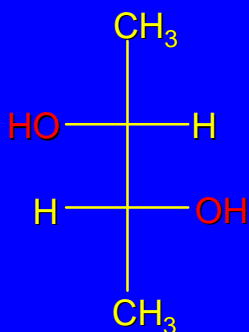


2S,3S

chirale

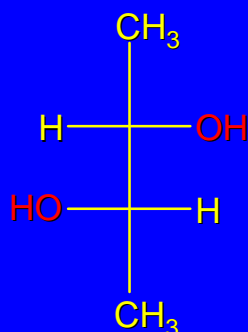
questi due sono
enantiomeri

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



2R,3R

chirale



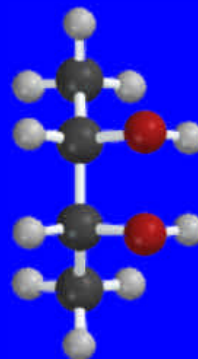
2S,3S

chirale

questi due sono
enantiomeri

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo

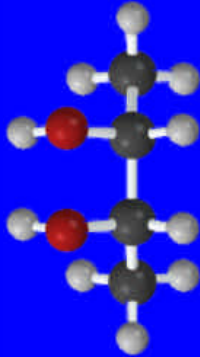
la terza struttura è
sovraimponibile alla sua
immagine speculare



2R,3S

achirale

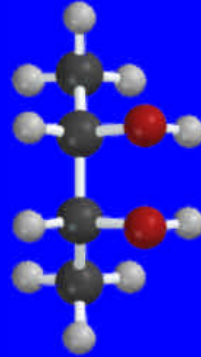
I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



perciò questa struttura
e la sua immagine
speculare sono uguali

si chiama forma meso

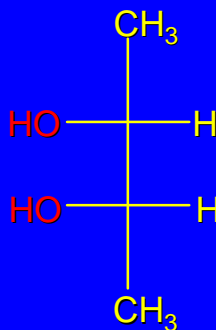
una forma meso è una
molecola achirale che
ha centri stereogenici



2R,3S

achirale

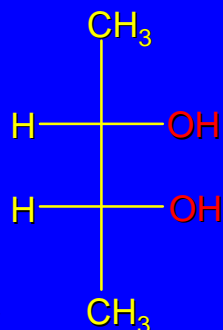
I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



perciò questa struttura
e la sua immagine
speculare sono uguali

si chiama forma meso

una forma meso è una
molecola achirale che
ha centri stereogenici



2R,3S

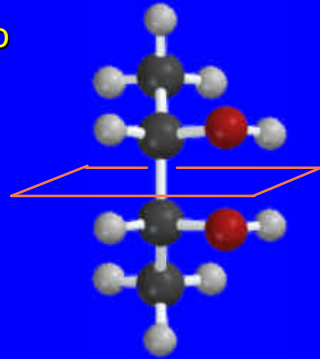
achirale

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo

le forme meso hanno un piano
e/o un centro di simmetria

il piano di simmetria è il caso
più comune

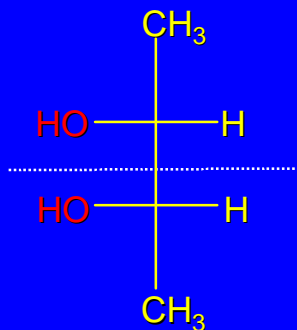
la metà superiore della
molecola è l'immagine
speculare della metà inferiore



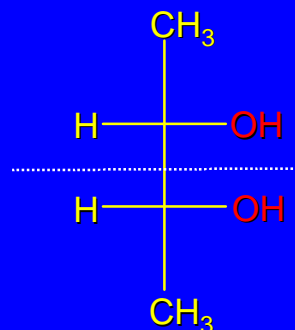
$2R,3S$

achirale

I tre stereoisomeri del 2,3-butandiolo



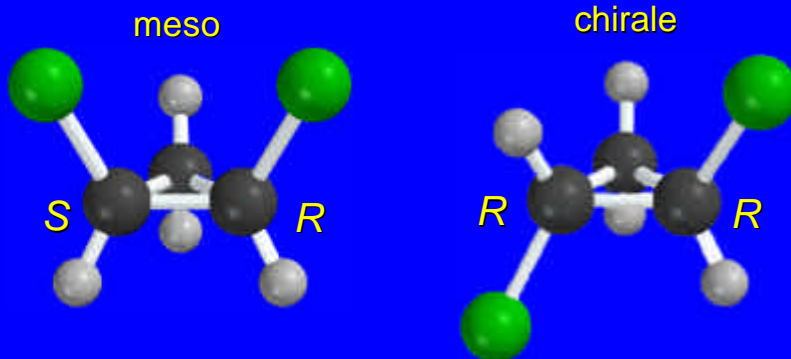
Una linea
tirata dal
centro della
proiezione
di Fischer
di una forma
meso la
divide in due
immagini
speculari.



$2R,3S$

achirale

Composti ciclici



Ci sono tre stereoisomeri dell' 1,2-dicloro-ciclopropano; un isomero cis achirale (meso) e due enantiomeri dell'isomero trans.

7.12
Molecole
con
più centri stereogenici

Quanti stereoisomeri hanno
le molecole con più centri stereogenici?

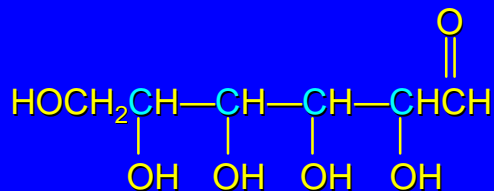
Il massimo numero di stereoisomeri è $= 2^n$

dove n = numero di unità strutturali capaci
di variazione stereochimica

le unità strutturali includono centri
stereogenici e doppi legami cis e/o trans

il numero si riduce a meno di 2^n se
esistono forme meso

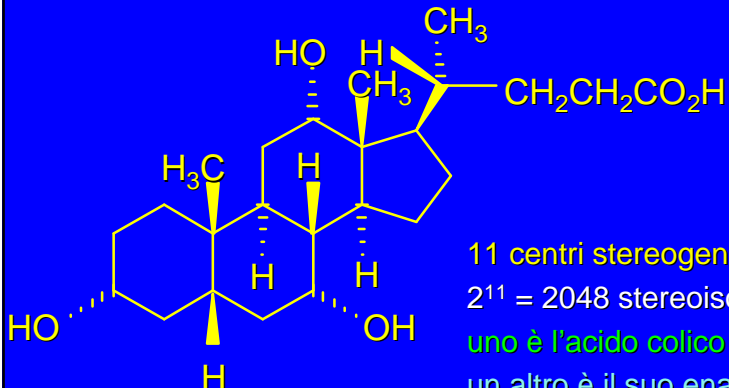
Esempio



4 centri stereogenici

16 stereoisomeri

Acido Colico



11 centri stereogenici

$2^{11} = 2048$ stereoisomeri

uno è l'acido colico "naturale"

un altro è il suo enantiomero

2046 sono i suoi
diastereoisomeri

*Quanti stereoisomeri hanno
le molecole con più centri stereogenici?*

Il massimo numero di stereoisomeri è $= 2^n$

dove n = numero di unità strutturali capaci
di variazione stereochimica

le unità strutturali includono centri
stereogenici e doppi legami cis e/o trans

il numero si riduce a meno di 2^n se
esistono forme meso

Quanti stereoisomeri?

3-Penten-2-olo

